

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-070321

(43)Date of publication of application : 23.03.1993

(51)Int.Cl.

A61K 7/00

A61K 7/06

A61K 7/48

(21)Application number : 03-233259

(71)Applicant : POLA CHEM IND INC
NAKABAYASHI NORIO

(22)Date of filing : 12.09.1991

(72)Inventor : SHAKU MASAO
OOKURA SAYURI
ISHIHARA KAZUHIKO
NAKABAYASHI NORIO

(54) COSMETIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a cosmetic having excellent skin-beautifying effect and hair-dressing effect based on the moisture-retaining function, adhesive action and film-forming property and free from the problem of stability.

CONSTITUTION: A copolymer of (A) 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine of the formula and (B) one or more hydrophobic monomers preferably selected from styrene, acrylic acid ester and methacrylic acid ester at a ratio (A:B) of 3:97 to 45:55 and having a molecular weight of preferably $\geq 5,000$, especially $\geq 10,000$ is compounded as an essential component to a skin cosmetic such as face lotion, milky lotion, cream, lipstick and foundation, a hair cosmetic such as hair tonic, hair cream and hair lotion and other cosmetic such as massaging agent and pack in an amount of usually 0.001-10wt.%, preferably 0.01-3wt.%. The obtained cosmetic has excellent humectant effect and chapped skin ameliorating action to skin and excellent protecting effect to hair by the film-forming action of the polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2931703

[Date of registration] 21.05.1999

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-70321

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 3 月 23 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00	E	8615-4C		
	J	8615-4C		
7/06		8615-4C		
7/48		9051-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-233259	(71) 出願人	000113470 ポーラ化成工業株式会社 静岡県静岡市弥生町 6 番 48 号
(22) 出願日	平成 3 年 (1991) 9 月 12 日	(71) 出願人	391012774 中林 宣男 千葉県松戸市小金原 5 丁目 6 番 20 号
		(72) 発明者	釈 政雄 神奈川県横浜市神奈川区高島台 27 番地 1 ポーラ化成工業株式会社横浜研究所内
		(72) 発明者	大倉 さゆり 神奈川県横浜市神奈川区高島台 27 番地 1 ポーラ化成工業株式会社横浜研究所内
		(74) 代理人	弁理士 光石 俊郎 (外 1 名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧品

(57) 【要約】

【目的】 美肌効果および美髪効果に優れた化粧料を提供する。

【構成】 本発明の化粧料は、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンとスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等から選択される疎水性モノマーとの共重合体（好ましくは分子量が5,000以上）を好適には化粧料全体に対して0.001~10重量%配合するものであり、肌あれ、つや不足等の皮膚及び毛髪状態を改善し、水分の保持を高めることができるとともに、感触的な弊害もない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンと疎水性モノマーとの共重合体を含有することを特徴とする化粧料。

【請求項2】 疎水性モノマーがスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルから選択される一種以上である請求項1に記載の化粧料。

【請求項3】 共重合体の分子量が5,000以上である請求項1または2の何れかに記載の化粧料。

【請求項4】 共重合体中の2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンと疎水性モノマーとの構成比が3:97~45:55である請求項1乃至3の何れかに記載の化粧料。

【請求項5】 共重合体の含有量が化粧料全体に対して0.001~10重量%である請求項1乃至4の何れかに記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は化粧料に関し、詳しくは皮膚に対しては保湿効果や肌荒れ改善効果に優れ、一方、毛髪に対しては皮膜形成作用に基づく保護効果に優れた化粧料を提供せんとするものである。

【0002】

【従来の技術】一般に皮膚の乾燥は、皮膚分泌物の量、特に皮脂分泌量の減退により、角層のバリア機能が低下し、経表皮性水分損失（以下、TEWLと略す）が大きくなったときにおこる。従って冬季や、過剰な皮膚洗浄、年齢、体質などによる皮膚分泌物の減少により皮膚乾燥が増悪し、角層水分量が10%程度以下に低下した状態を特にドライスキンと称している。このように皮膚が乾燥状態になると皮膚のつやは低下し、小じわが目立つなどの弊害がでてくる。同様に、毛髪についても毛髪中の水分量が減少することにより髪はなめらかさを失ない、またつやが低下するなどの弊害を生じる。

【0003】従来、これらの皮膚状態や毛髪状態を改善するためには、角層や毛髪の水分含有量の低下を防止し、正常な機能を維持することが必要であり、これまで各種の方法が研究されてきた。その結果、提案された方法としては、皮膚との密着性が良く、疎水性を有するワセリン軟膏や油中水型乳化物などの閉塞剤を用いてTEWLを抑制する方法と、吸湿力、保湿力を有する例えばヒアルロン酸、キチンなどの多糖類、コラーゲン、エラスチンなどのタン白質類、ソルビトール、エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、およびピロリドンカルボン酸ソーダ、乳酸ソーダなどの有機酸塩類等の吸湿剤、保湿剤を皮膚料基剤中や毛髪料基剤中に配合することにより、水和効果を高める方法とがあっ

た。また、最近では角層などの細胞間脂質の成分であるセラミドやスフィンゴ脂質が水分の保持に重要な働きをしていることが解明され、合成や天然抽出のセラミドなどを配合することも行なわれつつある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記の従来知られている方法はいずれも水分保持能力が充分なものとは言えないばかりか、閉塞剤を用いた場合は油っぽく、ベタベタするなどの不快な感触を与える欠点があり、一方、吸湿剤、保湿剤を用いた場合にも効果を高めるためには多量に配合しなければならず、その結果としてベタベタ感やヌメリ感等の不快な感触を与えるという問題があり、更には経時や微生物に対する安定性に劣るという欠点もあった。

【0005】本発明は斯かる実情に鑑みてなされたものであって、肌あれ、つや不足等の乾燥に起因する皮膚及び毛髪状態を改善し、充分な水分保持により潤いを与える、いわゆる美肌及び美髪効果を有するとともに、感触的にも問題の殆んどない化粧料を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究を行なった結果、生体膜の主成分であるリン脂質（ホスファチジルコリン）の極性基と同一の構造を有する2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンを構成単位とするコポリマー物質が吸湿、保湿作用に基づく水分保持機能が強く、また接着作用や皮膜形成能に優れていることを見出し、これに基づいて本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンと疎水性モノマーとの共重合体を含有することを特徴とする化粧料であり、好ましい態様としては、疎水性モノマーがスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルから選択される一種以上であり、または共重合体の分子量が5,000以上であり、または2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンと疎水性モノマーとの構成比が3:97~45:55であり、または共重合体の含有量が化粧料全体に対して0.001~10重量%である化粧料に関するものである。

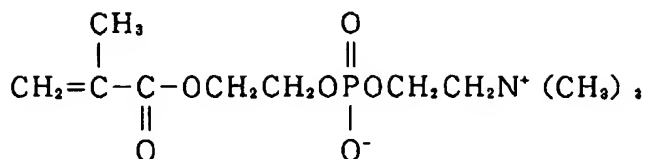
【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明に適用される共重合体は、下記「化1」に示す一般式（I）で示される2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（以下MPCと略記）と疎水性モノマーとを共重合させて得られるものである。

【0010】

【化1】

一般式(1)



【0011】かかるMPCについては、例えば2-プロモエチルホスホリルジクロリドと2-ヒドロキシエチルホスホリルジクロリドと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとを反応させて2-メタクリロイルオキシエチル-2'-プロモエチルリン酸を得、更にこれをトリメチルアミンとメタノール溶液中で反応させて得ることができる。(Polymer Journal, Vol. 22, No. 5)

【0012】一方、疎水性のモノマーとしては、MPCとビニル重合により共重合体を形成するものであれば良く、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有モノエチレン性モノマー、その他スチレン、塩化ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミドなどが挙げられるが、この中でもアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルならびにスチレンが特性上から好ましいものといえる。

【0013】次に、共重合体の製造方法については常法に従えば良く、MPCと疎水性モノマーとを溶媒中で重合開始剤の存在下、反応させて得られる。ここで使用される溶媒としては、MPC及び疎水性モノマーが溶解するものであれば良く、具体的には水、メタノール、エタノール、プロパノール、t-ブタノール、ベンゼン、トルエン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、クロロホルムまたはこれらの混合溶媒等が例示される。また、重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤ならば何れを用いても良く、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスマレノニトリル等の脂肪族アゾ化合物や過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム等の有機過酸化物を挙げることができる。

【0014】以下に、本発明に係る共重合体の製造例を示す。

製造例 MPC/スチレン共重合体

MPCとスチレン(St)のモノマー仕込みモル比がMPC/St=10/90、総モノマー濃度が1.0モル/l及び開始剤濃度5mmol/lとなるように、MPC3.544g(12mmol)、St11.248g(107.7mmol)を重合用ガラス管に採取し、これに重合開始剤としてAIBN0.0985g、溶媒としてエタノール2

6.3ml及びテトラヒドロフラン(THF)81.3mlを加えた。反応管内をアルゴン置換した後、密封した。これを60℃下、16時間加熱して重合反応を行なった。反応混合物を氷冷した後、1.8lのジエチルエーテル中に滴下してコポリマーを沈殿させた。これをろ別し、十分にジエチルエーテルで洗浄した後、減圧乾燥して白色粉末状のコポリマーを4.30g得た。

OIR (cm⁻¹) 測定

3200~2900 (CH₂, CH₃)、1720 (C=O)

1100~1200 (C-O-C)、1250 (P=O)

O分子重量測定

コポリマーのTHF溶液をGPCを用いて分析測定した結果、ポリスチレン換算で37,000であった。また、リンの定量からコポリマー中のMPCモル組成比は13.7%であった。

【0015】上記の如くして得られる本発明に係る共重合体の分子量は、その使用目的に応じて種々調整することができるが、感膜面、ゲル化能、皮膜形成能等を勘案した場合、通常はポリスチレン換算で5,000以上であり、好ましくは10,000以上である。また、共重合体中におけるMPCと疎水性モノマーとの構成比については、3:97~45:55の範囲が好適である。すなわち、MPCの構成比が3:97より小さくなると、水分保持機能や接着作用が低下して好ましくない。

【0016】本発明の化粧料では、上記共重合体が化粧料全体に対して、通常0.001~10重量%、好ましくは0.01~3重量%の範囲で含有される。

【0017】また、本発明の化粧料は、化粧水、乳液、クリーム、口紅、ファンデーションなどの形態で皮膚化粧料として用いることができ、一方、ヘアートニック、ヘアークリーム、ヘアローションなどの形態で毛髪化粧料として用いることができる。更に、共重合体のゲル化能、皮膜形成能を利用してマッサージ料やパック料として用いることもできる。尚、これらの化粧料は常法に従って製造することができる。

【0018】更に、本発明の化粧料には共重合体に加えて、必要に応じて界面活性剤、粉体又は顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、保湿剤、ビタミン類、防腐剤、香料などを配合できる。

【0019】ここで、本発明に係る共重合体が如何に優れた吸湿特性及び経時安定性を有するかの評価をするた

めの実験を行なった。その内容を以下に示す。

【0020】実験1. MPC/スチレン共重合体の吸湿性

〔サンプル〕

(A) MPC/スチレン共重合体 (構成比25/75、分子量12,000)

(B) キトサン (比較品)

【0021】〔測定方法〕MPC/スチレン共重合体のエタノール溶液 (10wt%)、キトサンの酢酸水溶液 (3wt%) を調製し、各溶液5mlを25cm² のテフロン板上に流延した後、室温にて溶媒を揮散させ、厚さ約100μmの膜を作成した。これを、飽和塩溶液により各相対湿度 (60%、80%、95%) に調整したデシケーター中に入れ、20℃以下、48時間後の重量増加率を測定した。その結果を図1に示す。

重量増加率 (%) = [(48hr後の重量 - 初期重量) / 初期重量] × 100

経時安定性

項目	PH	4.0	6.0	8.0	9.0
沈殿		なし	なし	なし	なし
透明性		透明	透明	透明	透明
着色		なし	なし	なし	なし

【0026】表1の結果に示された如く、本発明に係るMPC/スチレン共重合体は、広いPH領域で経時安定性が優れていることが明らかとなった。

【0027】

実施例1. o/w型乳液

ステアリン酸	1
ミツロウ	2
マイクロクリスタリンワックス	1
MPC/n-ブチルメタクリレート共重合体3%水溶液 (構成比15/85、分子量35,000)	30
プロピレングリコール	5
グリセリン	2
エチルアルコール	5
防腐剤	0.3
香料	0.3
精製水	53.4

【0029】

実施例2. 化粧水

MPC/スチレン共重合体2%水溶液 (構成比10/82、分子量20,000)	25
グリセリン	1.5
エタノール	6

*【0022】〔結果〕図1の結果から明らかな如く、本発明に係るMPC/スチレン共重合体は、比較品であるキトサンに比べて高い吸湿性を有していることが示された。

【0023】実験2. MPC/スチレン共重合体の安定性

〔サンプル〕MPC/スチレン共重合体 (構成比20/80、分子量15000)

【0024】〔測定方法〕各種バッファーによりPH4.0、6.0、8.0、9.0に調整した10%エタノール水溶液中に、夫々、サンプルを2重量%濃度で溶解し、40℃下で3ヶ月間放置してその状態を観察した。尚、スタート時には着色、沈殿は認められず透明であった。その結果を表1に示す。

【0025】

〔表1〕

*

【実施例】以下に、本発明の化粧料の実施例を示す。尚、配合割合は重量%である。

【0028】

(5)

特開平5-70321

7	8
プロピレングリコール	1.5
クエン酸	0.01
クエン酸ナトリウム	0.1
香 料	0.05
精製水	65.84

【0030】

実施例3. クリーム

スクワラン	5
2-エチルヘキサン酸トリグリセライド	1
ワセリン	0.5
MPC/2-ヒドロキシメチルメタクリレート共重合体	
3%水溶液 (構成比18/82, 分子量20,000)	50
グリセリン	3
1, 3-ブタンジオール	4
ポリグリセリンポリオキシシブチレンステアリルエーテル	2.5
香 料	0.2
精製水	33.8

【0031】

実施例4. ヘアローション

MPC/メチルメタクリレート共重合体2%水溶液	5
(構成比35/65, 分子量45,000)	
エタノール	10
グリセリン	3
カルボキシメチルキチン	0.01
ビタミンE	0.1
色 素	0.02
精製水	81.87

【0032】

実施例5. ヘアクリーム

スクワラン	30.0
ワセリン	3.0
ミツロウ	4.0
ステアリン酸	4.0
オリーブ油	2.0
ソルビタンモノステアレート	2.5
ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート	2.5
ブチルパラベン	0.1
MPC/エチルアクリレート共重合体10%水溶液	30
(構成比35/65, 分子量40,000)	
1, 3-ブタンジオール	2.5
ポリエチレングリコール200	1.5
トリエタノールアミン	1.0
メチルパラベン	0.1
香 料	0.2
精製水	16.6

【0033】 (比較実験) 本発明により得られた化粧料と従来の化粧料とを肌荒れ改善効果及び毛髪保護効果により比較した。

【0034】 実験3. 人工的な肌荒れの改善効果
[サンプル]

(ア) 本発明の実施例1の乳液

(イ) 本発明の実施例1の乳液からMPC/n-ブチルメタクリレート共重合体を除去 (水を増量) した従来の乳液

50 【0035】 [実験方法] 邦人女性10人 (年齢20~

37才)を被験者として、界面活性剤による人工的な肌荒れに対する改善効果を角層水分量の測定及び皮疹の判定により行なった。すなわち、前腕内側部の皮膚を対象とし、これに直径3cmのガラスコップを密着させ、そこへ10mlの5%ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を入れ軽く揺らしながら10分間放置した後処理液を回収し、さらに同一部位に次の20分間同一の処理液で放置した後処理液を回収して肌荒れを惹起させた。このSDS処理の1日後から、処理部位に1日2回当りサンプル

(ア)又は(イ)の乳液を塗布した。実験前後の角層水分量を下記測定法に従い皮表コンダクタンス値として測定した結果および皮疹を下記判定基準に従って判定した結果(平均値)を図2及び図3に示す。

【0036】1)角層水分量の測定
角層の水分量は田上らの方法に従い Capacitance conductance meter (IBM社MODEL 1B-354)を用いて測定する。測定に際しては測定部位皮膚を37℃の温水で30秒間洗浄後、20℃、50%相対湿度下、5回測定してその平均を測定値とする。

【0037】2)皮疹判定基準

0:乾燥性落屑性変化を認めない。

1:かすかな乾燥性落屑性変化を認める。(かすかな落屑または光沢)

実使用テスト

	美肌効果		感 触
	しっとりした	はりが良くなった	べとつく
A 群	16/20	12/20	0/20
B 群	4/20	2/20	0/20

【0042】表2の結果から明らかなように、本発明品の乳液であるサンプル(ア)は、従来品の乳液であるサンプル(イ)と同様に感触的な問題もなく、一方、保水効果や賦活効果等の美肌効果については格段に優れていることが実証された。

【0043】実験5.毛髪保護効果

(サンプル)

(ウ)本発明の実施例4のヘアーローション

(エ)本発明の実施例4のヘアーローションからMPC/メチルメタクリレート共重合体を除去(水を増量)した従来のヘアーローション

*2:明瞭な乾燥性落屑性変化を認める。(処理部の境界が明瞭で、明瞭な落屑に一部光沢、亀裂)

3:著しい乾燥性落屑性変化を認める。(明瞭な落屑に明瞭な光沢、亀裂)

【0038】図2及び図3の結果に示された如く、本発明品の乳液であるサンプル(ア)は、従来品の乳液であるサンプル(イ)に比し、角層水分量の回復(皮表コンダクタンス値の上昇)や乾燥性皮疹に対して著しい効果のあることが実証された。

【0039】実験4.実使用テスト

(サンプル) 実験3で使用したサンプル(ア)及び(イ)の乳液と同一のものをを用いた。

【0040】(実験方法)日頃から肌荒れ、乾燥性の症状を訴える邦人女性40人(年齢20~49才)を無作為にA群、B群(各20人)に分け、A群にはサンプル(ア)の乳液を、またB群にはサンプル(イ)の乳液をそれぞれ1ヶ月間使用してもらった。1ヶ月後のしっとり感(保水効果)、肌のはりの改善(賦活効果)などの美肌効果と使用中の感触(べたつき感)について群間比較を行なった。その結果を表2に示す。

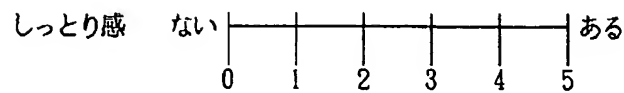
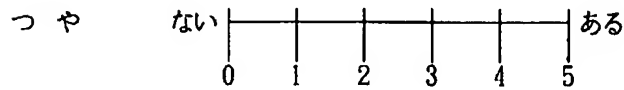
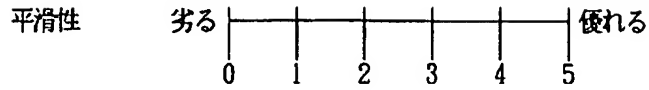
【0041】

【表2】

【0044】(実験方法)これまでパーマ、ブリーチ等の処理を行なったことのない邦人女性の毛髪10g(長さ10cm)を束ね、これにサンプル(ウ)又は(エ)のヘアーローションの所定量を塗布した後、風乾した。評価は、専門パネラー5名により下記表3に示す基準に従って官能評価し、その平均点を表4に示した。尚、評価項目は毛髪の平滑性、つやならびにしっとり感(保湿性)について行なった。

【0045】

【表3】



【0046】

【表4】

	平滑性	つや	しっとり感
サンプル(ウ)	4.6	4.6	4.2
サンプル(エ)	2.8	2.6	3.2

【0047】表4の結果に示された如く、本発明品のヘアローションであるサンプル(ウ)は、従来品のヘアローションであるサンプル(エ)に比し、毛髪の平滑性、つやならびにしっとり感の何れにおいても優れていることが明らかとなった。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、水分保持機能、接着作用ならびに皮膜形成能等に基づく皮膚に対する美肌効

果、また毛髪に対する美髪効果が格段に優れていることは勿論のこと、安定性上の問題もなく使用することができる。

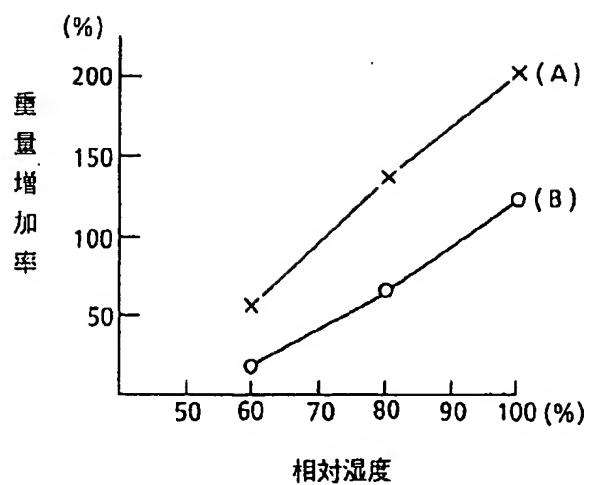
【図面の簡単な説明】

【図1】相対湿度と重量増加率の関係を示す図である。

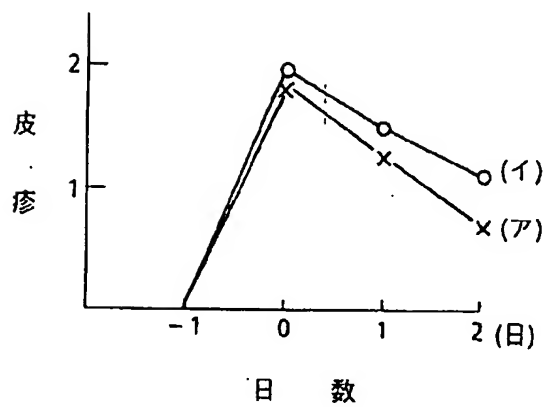
【図2】日数と皮表コンダクタンス値の関係を示す図である。

【図3】日数と皮疹との関係を示す図である。

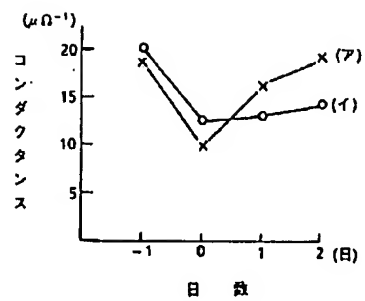
【図1】



【図3】



【図2】



(9)

特開平5-70321

フロントページの続き

(72)発明者 石原 一彦

東京都小平市上水本町6-5-9-201

(72)発明者 中林 宜男

千葉県松戸市小金原5-6-20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.